

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3434983 A1**

⑤1 Int. Cl. 4:
C01B 33/145
B 01 J 13/00

②1 Aktenzeichen: P 34 34 983.9
②2 Anmeldetag: 24. 9. 84
④3 Offenlegungstag: 3. 4. 86

Erfindung

DE 3434983 A1

⑦1 Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:
Kalz, Hans-Juergen, Dr., Trosly-Breuil, FR; Buecking,
Hans-Walter, Dr., 6233 Kelkheim, DE

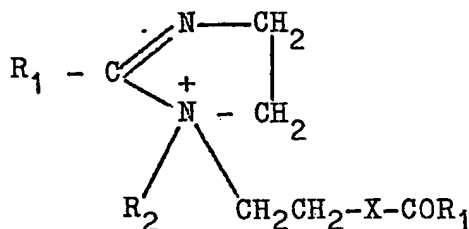
⑥4 Gelbildendes organophiles Schichtsilikat, Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung

DE 3434983 A1

PATENTANSPRÜCHE:

1. Gelbildendes organophiles Schichtsilikat dessen austauschbare Kationen mindestens teilweise durch organische Kationen ersetzt sind, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Kation ein Alkylimidazolinium-Ion der allgemeinen Formel

5



10

verwendet wird, in der

R_1 für einen C_6 bis C_{30} -Alkyl- oder Alkenylrest,

R_2 für einen C_1 bis C_4 -Alkylrest und

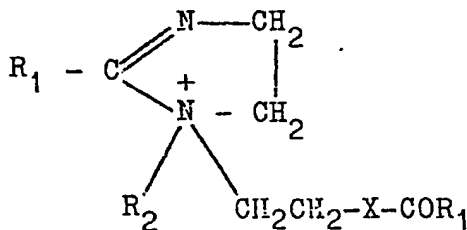
15

X für Sauerstoff oder die NH-Gruppe steht.

2. Verfahren zur Herstellung eines organophilen Schichtsilikats, dessen Kationen mindestens teilweise durch organische Kationen ersetzt sind, durch Reaktion eines Schichtsilikats mit austauschbaren Kationen mit dem Salz eines organischen Stickstoff enthaltenden Kations in Gegenwart eines Lösemittels, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz aus organischem Stickstoff enthaltenden Kation sich ableitet von einem Alkylimidazolinium-ion der allgemeinen Formel

20

25



30

wobei

R₁ für einen C₆ bis C₃₀-Alkyl- oder Alkenylrest,
R₂ für einen C₁ bis C₄-Alkylrest und
X für O oder die Gruppe NH steht.

- 5 3. Gelförmige Dispersion von 5-60 Gew.-% eines gelbildenden Schichtsilikats in einem organischen Lösemittel, dadurch gekennzeichnet, daß als Schichtsilikat ein organophiles Schichtsilikat gemäß Anspruch 1 eingesetzt wird.
- 10 4. Mittel gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Lösemittel unpolar ist und 2 bis 45 Gew.-%, insbesondere 5 bis 40 Gew.-% eines polaren organischen Lösemittels, bezogen auf das Silikat enthält.
- 15 5. Mittel gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Lösemittel unpolar ist und 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Schichtsilikat eines Netzmittels enthält.
- 20 6. Mittel gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Netzmittel nicht-ionogen ist.
- 25 7. Mittel gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das unpolare organische Lösemittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Toluol, Benzol, Chlorbenzol, Xylol und Benzin.
- 30 8. Mittel gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das polare organische Lösemittel ein aliphatischer Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, oder ein aliphatisches Keton mit 1 bis 4 C-Atomen ist.
- 35 9. Mittel gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das polare organische Lösemittel noch geringe Mengen Wasser enthält.

Gelbildendes organophiles Schichtsilikat, Verfahren zu
seiner Herstellung und Verwendung

Die Erfindung betrifft organophile Schichtsilikate, die in organischen Lösemitteln unter Bildung eines Gels dispergierbar sind.

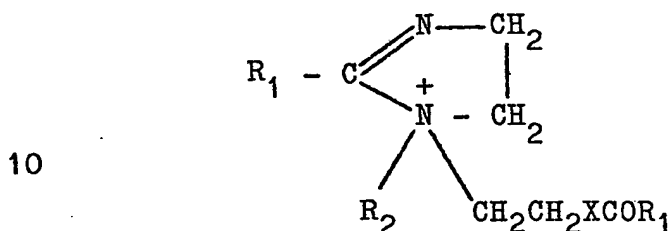
- 5 Organo-Smectite oder organophile Schichtsilikate, das sind mit organischen Kationen belegte Tonmineralien, stellen gute Thixotropierungsmittel für organische Systeme verschiedener Polarität dar. Die einsetzbaren Tonmineralien gehören der Gruppe der 2:1-Schichtsilikate an, deren Schichten eine
- 10 negative Ladung tragen, die durch Zwischenschicht-Kationen kompensiert wird. Nach der Kristallstruktur unterscheidet man dioktaedrische und trioktaedrische Vertreter. Zu den dioktaedrischen Vertretern gehört der Montmorillonit mit dem Sonderfall des Bentonits, der Beidellit und der Non-
- 15 tronit. Zu der trioktaedrischen Gruppe gehören Saponit und Hectorit. Die wichtigsten Typen für die Anwendung als Thixotropierungsmittel sind Hectorite und Bentonite.

- Es ist, z.B. aus der DE-OS 3149 131, bekannt, daß sich aus
- 20 einem Schichtsilikat mit austauschbaren Kationen und wäßrigen Lösungen eines organischen Tetraalkylammoniumsalzes (z.B. Dimethyldistearylammoniumchlorid oder Dimethylbenzylstearylammoniumchlorid) organophile Schichtsilikate (Organo-Smectite) herstellen lassen, die zur Erzeugung von
- 25 Gelen in organischen Lösemitteln geeignet sind. Die organophilen Schichtsilikate werden vor ihrem Einsatz in der Regel in einem organischen Solvens vorgequollen. Üblicherweise werden Pasten mit etwa 10 Gew-%, sogenannte Stammpasten, hergestellt und mindestens 24 Stunden vor dem
- 30 Einsatz gelagert, damit die Silikate ihre volle Wirksamkeit entfalten können. Als organische Lösemittel dienen zu diesem Zweck Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol und Benzin,

aber auch polarere Lösemittel wie Alkohole und Ketone. Aus Kohlenwasserstoffen mit höherem Molekulargewicht lassen sich festere Stampasten erhalten.

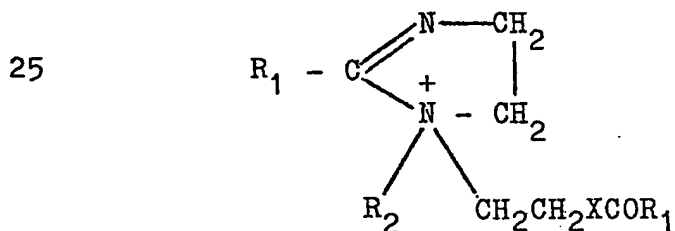
- 5 Wenn man unpolare Lösemittel für die Herstellung der Stampaste benutzt, ist es oftmals nötig, geringe Mengen (z.B. bis 40 Gew.-% bezogen auf das eingesetzte Silikat) eines polaren Lösemittels, wie Methanol, zuzusetzen.
- 10 Anstelle des polaren Lösemittels kann man auch ionogene oder nicht-ionogene Netzmittel für die Gelierung von organisch vorbehandelten Schichtsilikaten zusetzen, die für diesen Zweck auch als Handelsprodukt zur Verfügung stehen. Diese Additive werden in der Regel in Mengen von 10-60
- 15 Gew.-%, bezogen auf das Organosilikat der Aufschlammung in einem organischen Lösemittel zugesetzt. Die Pasten werden durch diesen Zusatz oftmals fließfähiger und sind daher besser handhabbar. Auch die Zeit bis zur Ausbildung des Gels kann sich verkürzen.
- 20 Die nach dem oben erwähnten Verfahren hergestellten organophilen Schichtsilikate führen jedoch zu Stampasten, die nicht lagerstabil sind und nach einem längeren Zeitraum Lösemittel abscheiden, wobei der verbleibende Teil der Pasten
- 25 härter und feststoffreicher wird. Die Pasten müssen daher vor ihrem Einsatz erneut aufgerührt werden. Ferner ist die Anfangskonzentration des organophilen Silikats in der Stampaste begrenzt, da sonst die Gefahr besteht, daß die Paste zu fest wird und nicht mehr verarbeitet werden kann.
- 30 Es bestand daher die Aufgabe, neue Organo-Schichtsilikate zu finden, deren Pasten eine erhöhte Lagerstabilität aufweisen und eine höhere Anfangskonzentration an organophilem Silikat erlauben.

Es wurde nun ein gelbildendes organophiles Schichtsilikat gefunden, dessen austauschbare Kationen ganz oder teilweise durch organische Kationen ersetzt sind und das dadurch gekennzeichnet ist, daß als organische Kationen Alkylimid-
 5 azolinium-Ionen der Formel



vorhanden sind, wobei R_1 einen C_6 bis C_{30} -Alkyl- oder Alkenylrest, R_2 einen C_1 bis C_4 -Alkylrest und X O oder die
 15 Gruppe NH bedeutet. Vorzugsweise steht R_1 für einen C_8 bis C_{22} -Alkyl- oder Alkenylrest. Bevorzugt für den Rest R_2 ist die Methylgruppe.

Die erfindungsgemäßen organophilen Schichtsilikate lassen
 20 sich herstellen durch Umsetzen eines Schichtsilikates, das austauschbare Kationen aufweist, mit einem Salz, das als Kation ein Alkylimidazoliniumion der Formel



30 enthält, wobei R_1 für einen C_6 bis C_{30} -Alkyl- oder Alkenylrest, R_2 für einen C_1 bis C_4 -Alkylrest und X für O oder die NH-Gruppe steht, in Gegenwart eines Lösungsmittels für das Alkylimidazoliniumsalz. Bevorzugtes Lösungsmittel ist Wasser; jedoch können auch organische Lösemittel, wie Alkohol,
 35 verwendet werden. Das Anion des Alkylimidazolinium-Salzes

ist nicht kritisch. Eingesetzt werden können beispielsweise das Chlorid, Bromid, Jodid oder Methylsulfat sowie das Methylphosphat $(\text{CH}_3\text{O})_2 \text{PO}_2^-$.

- 5 Einsetzbar sind bekannte natürliche oder synthetische Schichtsilikate, insbesondere 2:1 Schichtsilikate, vorzugsweise Hectorite, Bentonite und Montmorillonite. Wenn natürliche Tonminerale eingesetzt werden, ist zuvor eine Reinigung des Rohproduktes durch Abtrennung von nicht quell-
- 10 fähigem Material notwendig. Vorzugsweise sollte das Schichtsilikat in einer hoch quellfähigen Form, z.B. der Natriumform vorliegen. Diese Form läßt sich leicht durch eine vorgeschaltete Ionenaustauschreaktion herstellen. Besonders günstig ist es, wenn die eingesetzten Schichtsilikate
- 15 kate möglichst fein verteilt sind.

Die Kristallgröße läßt sich über die Halbwertsbreite von Röntgenbeugungsreflexen messen (H. Krischner, Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse, Braunschweig, 1980). Die

20 Kristallgröße von Schichtsilikaten läßt sich speziell durch die Halbwertsbreite des Reflexes, der der 060-Ebene zugeordnet wird, bestimmen (GB-PS 1376379, S.3).

- Am besten haben sich bewährt Schichtsilikate, deren
- 25 060-Halbwertsbreiten zwischen $0,8$ und $1,2^\circ$ (2θ), vorzugsweise zwischen $0,8$ und $1,0^\circ$ (2θ) liegen. Schichtsilikate mit der angegebenen Halbwertsbreite lassen sich leicht synthetisch herstellen. Besonders bewährt hat sich die Verwendung von Hectoriten, die unter hydrothermalen Bedingungen
- 30 synthetisiert wurden. Die so erhaltenen hoch quellfähigen Schichtsilikate sind für die Herstellung der erfindungsgemäßen organophilen Schichtsilikate besonders gut geeignet.

Es ist für eine Gelbildung wünschenswert, wenn das verwendete Schichtsilikat eine Ionenaustauschkapazität von 50 - 120 mVal/100 g, insbesondere 80 - 100 mVal/100 g Silikat, aufweist.

5

Die Herstellung eines synthetischen Hectorits aus einer Magnesiumionen enthaltenden wäßrigen Lösung oder Suspension, einer Na_2O -Quelle und einer SiO_2 -Quelle wird in der DE-OS 3 207 886 beschrieben. Dabei können Lithium- und/oder
10 Fluoridionen anwesend sein. Wenn das die SiO_2 -Quelle (meist Wasserglas) nur ganz geringe Mengen an gelöstem Aluminium enthält, können dem Reaktionsansatz noch geringe Mengen an Aluminiumionen zu gesetzt werden, sofern man die Ionenaustauschkapazität des erhaltenen Hectorits noch etwas erhöhen
15 möchte.

Für die Herstellung des organophilen Schichtsilikates ist es empfehlenswert pro 100 g Schichtsilikat mindestens 80 mVal der quartären Ammoniumverbindung, vorzugsweise
20 100 bis 150 mVal zuzusetzen. Oftmals werden die quartären Ammoniumverbindungen nicht in Form einer Reinsubstanz geliefert, sondern sie enthalten noch organische Lösemittel, wie z.B. Isopropanol. Diese Lösemittel beeinträchtigen jedoch die qualitative Beschaffenheit des erfindungsgemäß
25 hergestellten organophilen Schichtsilikates nicht. Wenn man zur Herstellung der erfindungsgemäßen organophilen Schichtsilikate von synthetischen Substraten ausgeht, so ist es nicht erforderlich, diese Silikate nach der Synthese von der alkalischen Mutterlauge abzutrennen, die noch
30 größere Mengen an Fremdsalzen enthalten kann. Die eingesetzte Silikatsuspension kann vielmehr, in Abhängigkeit von Gehalt an Schichtsilikat gegebenenfalls mit Wasser verdünnt und nach Abpuffern auf pH 8-9,5 mit anorganischen Säuren, wie Schwefelsäure, oder organischen Säuren dann
35 mit der quartären Ammoniumverbindung versetzt werden.

- Es hat sich in diesem Zusammenhang bewährt, die Belegung des Schichtsilikats mit dem organischen Kation in zwei Schritten vorzunehmen, wobei im ersten Schritt der größere Anteil an quartärem Ammoniumsalz zu verwenden ist. Nach
- 5 dem ersten Schritt lassen sich leicht die Feststoffe von der wäßrigen Phase (die die Fremdionen enthält) abtrennen. Die Belegung mit quartärem Ammonium im zweiten Schritt erfordert keine besonderen Maßnahmen und läßt sich wie die im ersten Schritt durchführen.
- 10 Für eine Umsetzung mit Alkylimidazoliniumsalz in wäßriger Phase bereitet man eine Tonsuspension mit einem Gehalt von 1 - 10 Gew-%, Schichtsilikat, vorzugsweise von 3 - 5 Gew-%. Diese Suspension wird auf 50 - 100°C, vorzugsweise 70 -
- 15 80°C erwärmt. (Der Austausch gelingt auch bei Raumtemperatur, dauert dann aber länger). Bei Einsatz aktivierter Silikate, d.h. Silikate in der Na-Form, ist eine Verweilzeit von 15 - 60 min, insbesondere 20 - 30 min voll ausreichend.
- 20 Nach erfolgter Umsetzung wird das Organosilikat abgesaugt, salzfrei gewaschen, getrocknet und in Einzelfällen gemahlen.
- 25 Das so hergestellte organophile Schichtsilikat ergibt bei der Dispersion in organischen Lösemitteln (Toluol, Chlorbenzol, Xylol, Benzin, Alkohole und Ketone) Pasten mit guter Lagerstabilität. Kohlenwasserstoffe mit höherem Molekulargewicht führen zu festeren Stamppasten. Der Feststoff-
- 30 gehalt an organophilem Schichtsilikat liegt bei 5 bis 60 Gew-%, vorzugsweise bei 15 bis 40 Gew-%. Diese Pasten sind in den rheologischen Eigenschaften vergleichbar mit Produkten des Standes der Technik. Sie weisen jedoch verbesserte Lagerstabilität auf. Werden allerdings die synthetischen
- 35 Schichtsilikate mit den angegebenen Halbwertsbreiten von 0,8°-1,0° (2θ) eingesetzt, so lassen sich noch hochkonzentrierte Pasten mit guten rheologischen Werten und erhöhter Lagerstabilität einsetzen.

Die erfindungsgemäß hergestellten organophilen Schichtsilikate eignen sich besonders als Additive in Systemen, die auf organischen Lösemitteln basieren, z.B. für Lacke und Rostschutzprimer. Die Erfindung wird durch die folgenden
5 Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Je ein natürlicher und ein synthetischer Hectorit mit
10 O60-Halbwertsbreiten von $0,7^\circ$ (20) bzw. $0,9^\circ$ (20) und einer Austauschkapazität von 90 mVal/100 g Hectorit wurden mit 120 mVal Dimethyldistearylammoniumchlorid pro 100 g Silicat zu den Organosilicaten umgesetzt (wäßrige Lösung, 3 Gew-% Silikat, 60°C , Reaktionszeit 30 min). Von den erhaltenen getrockneten Organotonen wurden Stampasten mit Konzentrationen von 10, 20 und 25 Gew-% in Toluol unter Zufügen von Additol^R XL 270 (Hersteller: Hoechst AG; Netz- und Dispergiermittel, Zugabe: 30 Gew-% bez. auf das Silicat) hergestellt. Die so erhaltenen Stampasten wurden
15 bezüglich ihrer Festigkeit mit Hilfe eines Penetrometers (Hersteller: Sommer & Runge; Typ PNRG) untersucht, wobei der verwendete Kegel eine Masse von 63,5 g und einen Öffnungswinkel von 80° hatte. Die 10 Gew-%igen Pasten wurden weiterhin nach 12 Tagen Lagerung hinsichtlich der Abtrennung
20 von Lösemittel untersucht, wobei die angegebenen Werte als ml Lösemittel pro 100 g Paste gelten.

Tabelle 1

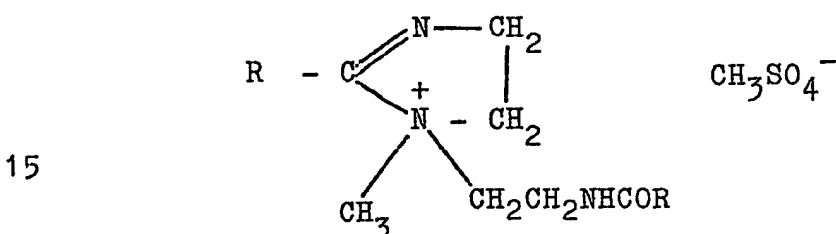
30	Hectorit/Dimethyl- distearylammonium- Ionen	abgetr. Lösemittel ml/100 g 10 Gew-% Paste	Pastenkonzentration		
			10 %	20 %	25 %
			Penetration (0,1 mm)		
	natürlich				
35	H _b O60 $0,7^\circ$	1,1	21,7	7,2	-
	synthetisch				
	H _b O60 $0,9^\circ$	1,3	17,8	6,5	-

Das Zeichen "-" bedeutet, daß die betreffenden Pasten so fest sind, daß mit dem angegebenen Kegel keine Messung mehr erfolgen kann.

5 Beispiel 2

Je ein natürlicher und ein synthetischer Hectorit gemäß Beispiel 1 wurden in analoger Weise (wäßrige Lösung, 3 Gew-% Silikat, 60°C, Reaktionszeit 30 min) mit einem

10 Alkylimidazoliniumsalz der Formel



umgesetzt, wobei R ein Gemisch von C₈ bis C₁₈-Alkenylresten darstellt. In gleicher Weise wie in Beispiel 1 wurden entsprechende Pasten hergestellt. Tabelle 2 zeigt die entsprechenden Penetrationswerte.

20

Die Ergebnisse zeigen, daß aus einem erfindungsgemäß hergestellten Organosilikat Stammpasten mit hohen Produkt-

25 konzentrationen erhalten werden können, die immer noch flüssig sind.

Tabelle 2

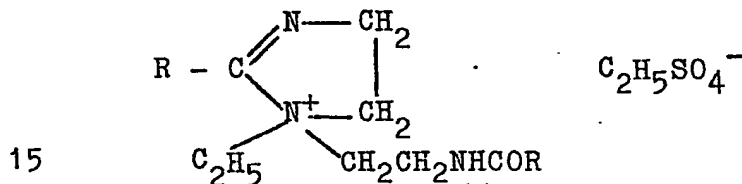
30	Hectorit/Alkyl- imidazolinium- Ionen	abgetr. Lösemittel ml/100 g 10 Gew-% Paste	Pastenkonzentration			
			10%	20%	25%	30%
			Penetration (0,1 mm)			
	natürlich					
35	H _b 060 0,7°	0,2	21,3	7,5	-	-
	synthetisch					
	H _b 060 0,9°	keine Trennung	37,5	21,5	17,7	12,5

- 11 -

Es zeigte sich weiterhin, daß sich auch bei den Pasten mit hoher Konzentration (25 % und 30 %) auch nach monatelanger Lagerung keine Lösemittel (über der Paste) abtrennten.

5 Beispiel 3

Je ein natürlicher und ein synthetischer Hectorit gemäß Beispiel 1 und 2 werden in analoger Weise (wäßrige Lösung, 3 Gew.-% Silicat, 60°C, Reaktionszeit 30 min) mit einem
10 Alkylimidazoliniumsalz der Formel



umgesetzt, wobei R ein Gemisch von C₈ bis C₁₈-Alkylresten darstellt. In gleicher Weise wie in Beispiel 1 wurden entsprechende Pasten hergestellt. Tabelle 3 zeigt die ent-
20 sprechenden Penetrationswerte.

Tabelle 3

25	Hectorit/Alkyl- imidazolinium- Ionen	abgetr. Lösemittel ml/100 g 10 Gew.-% Paste	Pastenkonzentration			
			10%	20%	25%	30%
			Penetration (0,1 mm)			
30	natürlich					
	H _b 060 0,7°	0,2	22,1	7,7	-	-
	synthetisch					
	H _b 060 0,9°	keine Trennung	36,6	22,2	18,0	12,2